

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the application of:

Katsunori YANAGIDA et al.

Serial Number: Not yet assigned

Examiner: Not yet assigned

Filed: September 30, 2003

Art Unit: Not yet assigned

For: NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

CLAIM TO PRIORITY UNDER 35 U.S.C. § 119

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

September 30, 2003

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application is hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application No. 2002-284740, filed September 30, 2002

In support of this claim, the requisite certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicant has complied with the requirements of 35 U.S.C. § 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of this document.

In the event any fees are required, please charge our Deposit Account No. 111833.

Respectfully submitted,

KUBOVCIK & KUBOVCIK



Keiko Tanaka Kubovcik
Reg. No. 40,428

Atty. Case No. SNY-041
The Farragut Building
Suite 710
900 17th Street, N.W.
Washington, D.C. 20006
Tel: (202) 887-9023
Fax: (202) 887-9093
KTK/jbf

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年 9月30日
Date of Application:

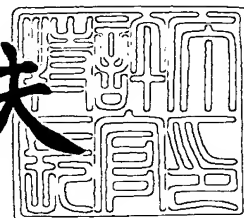
出願番号 特願2002-284740
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2002-284740]

出願人 三洋電機株式会社
Applicant(s):

2003年 8月 8日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3063820

【書類名】 特許願

【整理番号】 LCA1020042

【提出日】 平成14年 9月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/40

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会
社内

 【氏名】 柳田 勝功

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会
社内

 【氏名】 井上 尊夫

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会
社内

 【氏名】 中西 直哉

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会
社内

 【氏名】 船橋 淳浩

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会
社内

 【氏名】 能間 俊之

【特許出願人】

 【識別番号】 000001889

 【氏名又は名称】 三洋電機株式会社

 【代表者】 桑野 幸徳

【代理人】**【識別番号】** 100087572**【弁理士】****【氏名又は名称】** 松川 克明**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 009656**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 9401514**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非水電解質二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極と、負極活物質に黒鉛系炭素材料を用いた負極と、非水電解液とを備えた非水電解質二次電池において、上記の非水電解液中に、少なくとも飽和環状炭酸エステルと、炭素の二重結合を有する環状炭酸エステルとが含有され、上記の炭素の二重結合を有する環状炭酸エステルの含有量を x (g)、上記の負極における黒鉛系炭素材料の量を B (g)、この黒鉛系炭素材料の比表面積を A (m^2 / g)、この黒鉛系炭素材料の c 軸方向の結晶子の大きさを L_c 、この黒鉛系炭素材料の a 軸方向の結晶子の大きさを L_a とした場合に、 $0.05 \times 10^{-2} \leq x / [A \times B \times 2 L_c / (2 L_c + L_a)] \leq 3 \times 10^{-2}$ の条件を満たすことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 2】 請求項 1 に記載した非水電解質二次電池において、上記の炭素の二重結合を有する環状炭酸エステルが、環内に炭素の二重結合を有することを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 3】 請求項 1 又は請求項 2 に記載した非水電解質二次電池において、上記の炭素の二重結合を有する環状炭酸エステルが、ビニレンカーボネートであることを特徴とする非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、正極と、負極活物質に黒鉛系炭素材料を用いた負極と、非水電解液とを備えた非水電解質二次電池に係り、特に、上記のように負極活物質に黒鉛系炭素材料を用いた場合において、サイクル寿命を向上させると共に、高率での出力特性を向上させるようにした点に特徴を有するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、高出力、高エネルギー密度の新型電池として、非水電解液を用い、リチウムの酸化、還元を利用した高起電力の非水電解質二次電池が利用されるように

なった。

【0003】

そして、このような非水電解質二次電池においては、その負極における負極活物質として、リチウムイオンの吸蔵及び放出が可能な黒鉛やコークス等の炭素材料が広く利用されており、特に、結晶性の高い黒鉛系炭素材料を用い場合には、高エネルギー密度の非水電解質二次電池を得ることができるため、このような黒鉛系炭素材料が多く利用されるようになった。

【0004】

また、このように負極活物質に黒鉛系炭素材料を用いた非水電解質二次電池において、サイクル寿命を向上させるため、非水電解液中にビニレンカーボネート誘導体を含有させたものを用いることが提案されている（例えば、特許文献1。）。。

【0005】

ここで、このように負極活物質に黒鉛系炭素材料を用いた非水電解質二次電池において、ビニレンカーボネート誘導体を含有させた非水電解液を用いると、初回の充電時において、上記のビニレンカーボネート誘導体が還元され、これにより負極活物質の表面に被膜が形成され、この被膜によって非水電解液が分解する副反応等が生じるのが抑制され、これにより非水電解質二次電池におけるサイクル寿命が向上すると考えられている。

【0006】

しかし、上記のように負極活物質の表面に被膜を形成した場合、この被膜により大電流で放電させた場合における出力特性が低下するという問題があった。

【0007】

【特許文献1】

特開平8-45545号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

この発明は、正極と、負極活物質に黒鉛系炭素材料を用いた負極と、非水電解液とを備えた非水電解質二次電池における上記のような問題を解決することを課

題とするものである。

【0009】

すなわち、この発明においては、上記のように負極活物質に黒鉛系炭素材料を用いた場合において、非水電解液にビニレンカーボネート等の炭素の二重結合を有する環状炭酸エステルを添加させ、負極活物質の表面に形成される被膜によって非水電解質二次電池におけるサイクル寿命を向上させた場合においても、この被膜によって大電流での出力特性が低下するのを防止し、サイクル寿命に優れると共に高率での出力特性にも優れた非水電解質二次電池が得られるようにすることを課題とするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】

この発明における非水電解質二次電池においては、上記のような課題を解決するため、正極と、負極活物質に黒鉛系炭素材料を用いた負極と、非水電解液とを備えた非水電解質二次電池において、上記の非水電解液中に、少なくとも飽和環状炭酸エステルと、炭素の二重結合を有する環状炭酸エステルとを含有させると共に、上記の炭素の二重結合を有する環状炭酸エステルの含有量を x (g)、上記の負極における黒鉛系炭素材料の量を B (g)、この黒鉛系炭素材料の比表面積を A (m^2 / g)、この黒鉛系炭素材料の c 軸方向の結晶子の大きさを L_c 、この黒鉛系炭素材料の a 軸方向の結晶子の大きさを L_a とした場合に、 $0.05 \times 10^{-2} \leq x / [A \times B \times 2 L_c / (2 L_c + L_a)] \leq 3 \times 10^{-2}$ の条件を満たすようにしたのである。

【0011】

そして、この発明における非水電解質二次電池のように、非水電解液中に炭素の二重結合を有する環状炭酸エステルを含有させると、初回の充電時において、炭素の二重結合を有する環状炭酸エステルが還元されて、負極活物質の表面に被膜が形成され、この被膜によって非水電解液が分解する副反応等が生じるのが抑制され、非水電解質二次電池におけるサイクル寿命が向上する。

【0012】

ここで、この発明における非水電解質二次電池のように、負極活物質に黒鉛系

炭素材料を用いた場合、この黒鉛系炭素材料におけるリチウムイオンの吸蔵、放出は、この黒鉛系炭素材料のエッジ面において行われ、このエッジ面に形成される被膜の厚みが厚くなり過ぎると、このエッジ面におけるリチウムイオンの吸蔵、放出が妨げられて、大電流での出力特性が低下すると考えられる。

【0013】

そして、上記の $x / [A \times B \times 2L_c / (2L_c + L_a)] = t$ とした場合において、この発明における非水電解質二次電池のように、 t 値が $0.05 \times 10^{-2} \sim 3 \times 10^{-2}$ の範囲になるようにすると、エッジ面に適正な厚みの被膜が形成されるようになり、非水電解質二次電池におけるサイクル寿命が向上すると共に、大電流での出力特性が低下するの防止される。

【0014】

ここで、上記の式において、 $2L_c / (2L_c + L_a)$ は、黒鉛系炭素材料におけるエッジ面の構成割合を示すものであり、 $A \times B \times 2L_c / (2L_c + L_a)$ は、負極における全黒鉛系炭素材料のエッジ面の面積に対応するものである。そして、この全黒鉛系炭素材料のエッジ面の面積に対して、非水電解液中に添加させる炭素の二重結合を有する環状炭酸エステルの量 x を適切に調整し、上記の t 値を $0.05 \times 10^{-2} \sim 3 \times 10^{-2}$ の範囲にすると、エッジ面に適正な厚みの被膜が形成され、非水電解質二次電池におけるサイクル寿命が向上すると共に、大電流での出力特性が低下するの防止されるようになる。

【0015】

すなわち、上記の t 値が 0.05×10^{-2} 未満になると、黒鉛系炭素材料のエッジ面に形成される被膜が少なくなり過ぎて、充放電時に非水電解液が分解するのを十分に抑制することが困難になり、非水電解質二次電池におけるサイクル寿命が低下する一方、上記の t 値が 3×10^{-2} を越えると、黒鉛系炭素材料のエッジ面に形成される被膜が厚くなり過ぎて、大電流での出力特性が低下するようになる。

【0016】

ここで、この発明の非水電解質二次電池において、負極活物質に用いる黒鉛系炭素材料としては、非水電解質二次電池における放電特性を向上させるため、 X

線回折により求められる (002) 面の面間隔 (d_{002}) が 0.335 ~ 0.338 nm の範囲で、かつ c 軸方向の結晶子の大きさ (L_c) が 30 nm 以上のものを用いることが好ましい。なお、この黒鉛系炭素材料は、その表面が非晶質な炭素材料で被覆されていてもよい。

【0017】

また、上記の黒鉛系炭素材料として、X線回折による (002) 面のピーク強度 I_{002} と (110) 面のピーク強度 I_{110} のと比 (I_{110} / I_{002}) が 5×10^{-3} ~ 15×10^{-3} の範囲にあるものを用いると、非水電解質二次電池における放電特性がさらに向上されるようになる。

【0018】

さらに、上記の黒鉛系炭素材料としては、ラマン分光法により求められる R 値 (I_D / I_G) が、0.15 ~ 0.7 の範囲にあるものを用いることが好ましい。

【0019】

ここで、上記の R 値 (I_D / I_G) は、レーザーラマンスペクトル測定による 1580 cm^{-1} のピーク強度 (I_G) に対する 1360 cm^{-1} のピーク強度 (I_D) の比であり、 1580 cm^{-1} のピークは黒鉛構造に近い六方対称性を持った積層に起因して得られるのに対して、 1360 cm^{-1} のピークは非晶質構造に起因したピークであり、この R 値 (I_D / I_G) の値が大きくなる程、上記の黒鉛系炭素材料の表面における非晶質部分の割合が大きくなる。そして、この黒鉛系炭素材料の表面における結晶性が低いと、非水電解液に含有される炭素の二重結合を有する環状炭酸エステルにより、リチウムイオンの透過性に優れた均一で安定な緻密な被膜が形成されるようになり、上記の R 値 (I_D / I_G) が 0.15 以上であると、優れた低温特性が得られるようになる。一方、上記の R 値 (I_D / I_G) が 0.70 より大きくなると、黒鉛系炭素材料の表面が非常に非晶質な状態になって、充放電効率が低下する等の問題が生じる。

【0020】

また、この発明における非水電解質二次電池において、非水電解液中に含有させる炭素の二重結合を有する環状炭酸エステルとしては、例えば、ビニレンカー

ボネート、4, 5-ジメチルビニレンカーボネート、4, 5-ジエチルビニレンカーボネート、4, 5-ジプロピルビニレンカーボネート、4-エチル-5-メチルビニレンカーボネート、4-エチル-5-プロピルビニレンカーボネート、4-メチル-5-プロピルビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート等を用いることができ、黒鉛系炭素材料の表面にリチウムイオンの透過性に優れた均一で安定な被膜を形成するためには、環内に炭素の二重結合を有する環状炭酸エステル、特にビニレンカーボネートを用いることが好ましい。

【0021】

また、非水電解液中に含有させる上記の飽和環状炭酸エステルとしては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等を用いることができ、これらを2種以上混合させて用いることもでき、特に、エチレンカーボネートや、プロピレンカーボネートや、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとの混合溶媒を使用することが好ましい。

【0022】

また、この発明における非水電解質二次電池においては、上記の非水電解液の粘度を低くして、常温又は低温での放電特性を向上させるため、上記の非水電解液に、鎖状炭酸エステルを含有させることが好ましく、このような鎖状炭酸エステルとしては、例えば、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート等を1種又は2種以上混合させて用いることができる。

【0023】

さらに、上記の非水電解液には、非水電解質二次電池において通常使用されている他の非水系溶媒を加えることもでき、このような非水系溶媒としては、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、 γ -ブチロラクトン等のエステル類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン等のエーテル類、アセトニトリル等のニトリル類、ジメチルホルムアミド等のアミド類を使用することができる。

【0024】

また、この発明における非水電解質二次電池において、上記の非水電解液に含有させる電解質としては、従来より一般に使用されている公知の電解質を用いることができ、例えば、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{C}_l\text{F}_{2l+1}\text{SO}_2)(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)$ （但し、 l 、 m は1以上の整数である。）、 $\text{LiC}(\text{C}_p\text{F}_{2p+1}\text{SO}_2)(\text{C}_q\text{F}_{2q+1}\text{SO}_2)(\text{C}_r\text{F}_{2r+1}\text{SO}_2)$ （但し、 p 、 q 、 r は1以上の整数である。）等を1種又は2種以上組み合わせて使用することができる。なお、このような電解質を用いた非水電解液を得るにあたっては、非水電解液中における電解質の濃度が0.1～1.5 mol/lの範囲、好ましくは0.5～1.5 mol/lの範囲になるようにする。

【0025】

また、この発明における非水電解質二次電池において、上記の正極における正極活物質としては、例えば、リチウムコバルト酸化物(LiCoO_2)、リチウムニッケル酸化物(LiNiO_2)、リチウムマンガン酸化物(LiMn_2O_4)等のリチウム含有遷移金属酸化物を用いることができる。特に、正極活物質として、スピネル構造を有する組成式 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y_1}\text{M}_{1y_2}\text{O}_{4+z}$ （式中、 M_1 は Al 、 Co 、 Ni 、 Mg 、 Fe からなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、 $0 \leq x \leq 1.5$ 、 $0 \leq y_1 \leq 1.0$ 、 $0 \leq y_2 \leq 0.5$ 、 $-0.2 \leq z \leq 0.2$ の条件を満たす。）で表されるリチウム・マンガン系複合酸化物と、組成式 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{O}_2$ （但し、 $0 \leq a \leq 1.2$ 、 $b+c+d=1$ の条件を満たす。）で表されるリチウム・ニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物との混合物を用いると、非水電解質二次電池における出力特性が向上される。また、上記のリチウム・マンガン系複合酸化物とリチウム・ニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物とを20:80～80:20の重量比で混合させると、出力特性がさらに向上する。

【0026】

【実施例】

以下、この発明に係る非水電解質二次電池について実施例を挙げて具体的に説

明すると共に、この実施例における非水電解質二次電池においては、サイクル寿命が優れると共に、高率放電時における放電特性も向上されることを比較例を挙げて明らかにする。なお、この発明に係る非水電解質二次電池は下記の実施例に示したものに限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施できるものである。

【0027】

(実施例1)

この実施例においては、下記のようにして作製した正極と負極と非水電解液とを用い、図1に示すような円筒型の非水電解液二次電池を作製した。

【0028】

[正極の作製]

正極を作製するにあたっては、正極活物質として、 LiCoO_2 粉末を用い、この LiCoO_2 粉末と、導電剤としての炭素粉末と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンとを90:5:5の重量比で混合させた正極合剤に、N-メチル-2-ピロリドン液を加えてスラリーを調製し、このスラリーをアルミニウム箔からなる正極集電体の両面に塗布し、これを真空乾燥させ、圧延した後、所定の大きさに切断して正極を作製した。

【0029】

[負極の作製]

負極を作製するにあたっては、負極活物質として、c軸方向の結晶子の大きさ L_c が220nm、a軸方向の結晶子の大きさ L_a が220nm、前記の $2L_c / (2L_c + L_a)$ の値が0.67、比表面積 A が $5.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ になった天然黒鉛粉末を用いた。なお、結晶子の大きさ(L_c , L_a)は、日本学術振興会第117委員会により定められた方法(稲垣道夫, 炭素, 1963 [36], 25)により測定した。

【0030】

そして、この天然黒鉛粉末と、結着剤としてのスチレン-ブタジエンゴムと、カルボキシメチルセルロースとを98:1:1の重量比で混合させた負極合剤に、水を加えてスラリーを調製し、このスラリーを銅箔からなる負極集電体の両面

に塗布し、これを真空乾燥させ、圧延した後、所定の大きさに切断して負極を作製した。なお、この負極中における天然黒鉛粉末の重量Bは6 gになっていた。

【0031】

[非水電解液の作製]

非水電解液を作製するにあたっては、飽和環状炭酸エステルのエチレンカーボネートと、鎖状炭酸エステルのジエチルカーボネートとを30：70の体積比で混合させた混合溶媒に、電解質としてヘキサフルオロリン酸リチウム LiPF_6 を1mol/lの割合で溶解させた後、これに炭素の二重結合を有する環状炭酸エステルのビニレンカーボネートを添加させるようにし、添加させるビニレンカーボネートの重量xを0.17 gにして、非水電解液を作製した。

【0032】

[電池の作製]

電池を作製するにあたっては、図1に示すように、上記のようにして作製した正極1と負極2との間に、セパレータ3としてポリプロピレン製の微多孔膜を介在させ、これらをスパイラル状に巻いて電池缶4内に収容させた後、この電池缶4内に上記のようにして作製した非水電解液を注液して封口し、正極1を正極リード5を介して正極外部端子6に接続させると共に負極2を負極リード7を介して電池缶4に接続させ、正極外部端子6と電池缶4とを絶縁パッキン8により電氣的に分離させて、外径18.0 mm、高さ65.0 mmの円筒状になった非水電解質二次電池を作製した。

【0033】

ここで、このように作製した実施例1の非水電解質二次電池において、前記の $t = x / [A \times B \times 2L_c / (2L_c + L_a)]$ の値を算出したところ、下記の表1に示すように、 $t = 0.8 \times 10^{-2}$ になっていた。

【0034】

(実施例2)

実施例2においては、上記の実施例1における非水電解液の作製において、非水電解液に添加させるビニレンカーボネートの重量xを0.47 gにし、それ以外は、上記の実施例1の場合と同様にして、実施例2の非水電解質二次電池を作

製した。なお、この実施例 2 の非水電解質二次電池において、前記の $t = x / [A \times B \times 2 L_c / (2 L_c + L_a)]$ の値を算出したところ、下記の表 1 に示すように、 $t = 2.2 \times 10^{-2}$ になっていた。

【0035】

(比較例 1)

比較例 1 においては、上記の実施例 1 における非水電解液の作製において、非水電解液にビニレンカーボネートを添加させないようにし、それ以外は、上記の実施例 1 の場合と同様にして、実施例 2 の非水電解質二次電池を作製した。なお、この比較例 1 の非水電解質二次電池においては、前記の $t = x / [A \times B \times 2 L_c / (2 L_c + L_a)]$ の値は 0 になる。

【0036】

(比較例 2)

比較例 2 においては、上記の実施例 1 における非水電解液の作製において、非水電解液に添加させるビニレンカーボネートの重量 x を 0.85 g にし、それ以外は、上記の実施例 1 の場合と同様にして、比較例 2 の非水電解質二次電池を作製した。なお、この比較例 2 の非水電解質二次電池において、前記の $t = x / [A \times B \times 2 L_c / (2 L_c + L_a)]$ の値を算出したところ、下記の表 1 に示すように、 $t = 4.0 \times 10^{-2}$ になっていた。

【0037】

そして、上記のようにして作製した実施例 1, 2 及び比較例 1, 2 の各非水電解質二次電池について、それぞれ 1200 mA の定電流で 4.2 V まで充電させた後、4.2 V の定電圧に保持させてさらに充電を行い、合計 2.5 時間の充電を行った後、400 mA の定電流で 2.75 V まで放電させて、各非水電解質二次電池における電池容量 Q を測定した。なお、各非水電解質二次電池における放電容量 Q は約 1600 mAh になっていた。

【0038】

そして、上記の各非水電解質二次電池について、上記のように 1200 mA の定電流で 4.2 V まで充電させた後、4.2 V の定電圧に保持させてさらに充電を行い、合計 2.5 時間の充電を行った後、400 mA の定電流で上記の電池容

量Qの半分になるまで放電させて、放電深度が50%になった実施例1, 2及び比較例1, 2の各非水電解質二次電池をそれぞれ3つ用意し、放電電流1200mA, 2400mA, 4800mAでそれぞれ10秒間放電を行い、それぞれの電池電圧を測定した。

【0039】

そして、上記の放電電流Iと測定した電池電圧Vとの結果に基づいて、上記の実施例1, 2及び比較例1, 2の各非水電解質二次電池におけるI-V特性を調べ、得られた直線の傾きから各非水電解質二次電池における抵抗値Rを求めると共に、下記の式によって各非水電解質二次電池における V_o を算出し、その結果を下記の表1に示した。

【0040】

$$V = V_o - R I$$

【0041】

また、上記のように求めた実施例1, 2及び比較例1, 2の各非水電解質二次電池におけるR及び V_o の値から、各非水電解質二次電池を2.75Vで放電させた場合における出力電流 $I_{2.75V}$ を下記の式により求め、その結果を下記の表1及び図2に示した。

【0042】

$$I_{2.75V} = (V_o - 2.75) / R$$

【0043】

【表 1】

	t の値	R (Ω)	V _o (V)	I _{2.75V} (A)
実施例 1	0.8×10^{-2}	0.0977	3.825	11.0
実施例 2	2.2×10^{-2}	0.1005	3.825	10.7
比較例 1	0	0.0936	3.826	11.5
比較例 2	4.0×10^{-2}	0.1193	3.824	9.0

【0044】

この結果から明らかなように、前記の t の値が $0.05 \times 10^{-2} \sim 3 \times 10^{-2}$ の範囲になった実施例 1, 2 の各非水電解質二次電池は、t の値が 4.0×10^{-2} になった比較例 2 の非水電解質二次電池に比べて、2.75 V で放電させた場合における出力電流 I_{2.75V} が大きくなっており、高率での出力特性が向上していた。

【0045】

なお、非水電解液にビニレンカーボネートを添加させなかった比較例 1 の非水電解質二次電池は、2.75 V で放電させた場合における出力電流 I_{2.75V} が大きくなっていたが、サイクル寿命が上記の実施例 1, 2 及び比較例 2 の非水電解質二次電池に比べて大きく低下していた。

【0046】

【発明の効果】

以上詳述したように、この発明においては、負極活物質に黒鉛系炭素材料を用いた非水電解質二次電池において、非水電解液中に炭素の二重結合を有する環状炭酸エステルとを含有させるようにしたため、初回の充電時に、上記の負極活物質の表面に被膜が形成され、この被膜により非水電解液が分解する副反応等が抑制されて、サイクル寿命が向上するようになった。

【0047】

また、この発明における非水電解質二次電池においては、非水電解液中における炭素の二重結合を有する環状炭酸エステルの含有量を x (g)、負極における黒鉛系炭素材料の量を B (g)、この黒鉛系炭素材料の比表面積を A (m^2 / g)、この黒鉛系炭素材料の c 軸方向の結晶子の大きさを L_c 、この黒鉛系炭素材料の a 軸方向の結晶子の大きさを L_a とした場合に、 $0.05 \times 10^{-2} \leq x / [A \times B \times 2 L_c / (2 L_c + L_a)] \leq 3 \times 10^{-2}$ の条件を満たすようにしたため、黒鉛系炭素材料のエッジ面に適正な厚みの被膜が形成されるようになり、非水電解質二次電池におけるサイクル寿命を低下させることなく、大電流での出力特性を向上させることができるようになった。

【図面の簡単な説明】

【図1】

この発明の実施例及び比較例において作製した非水電解質二次電池の内部構造を示した断面説明図である。

【図2】

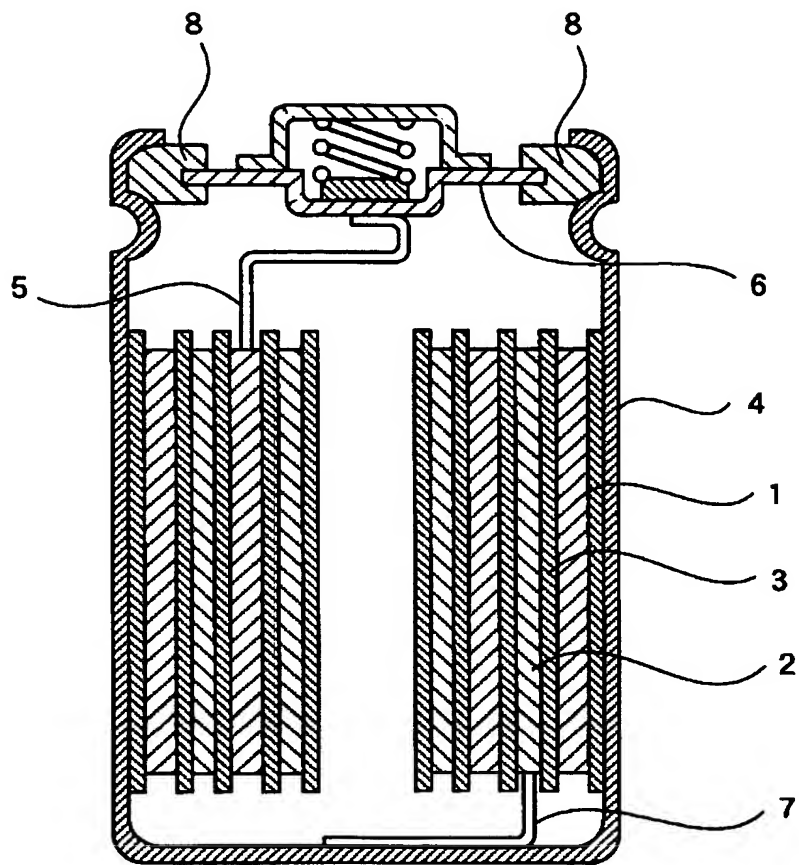
この発明の実施例及び比較例の各非水電解質二次電池における $t = x / [A \times B \times 2 L_c / (2 L_c + L_a)]$ の値と、出力電流 $I_{2.75V}$ との関係を示した図である。

【符号の説明】

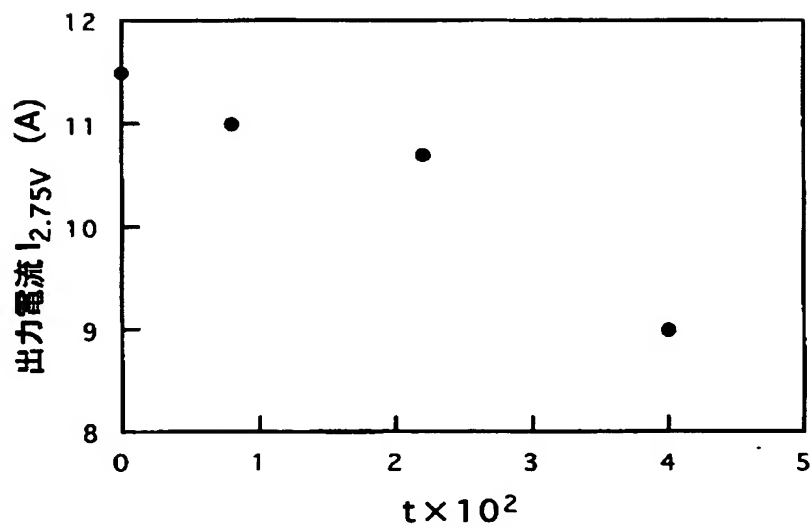
- 1 正極
- 2 負極

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 サイクル寿命に優れると共に高率での出力特性にも優れた非水電解質二次電池が得られるようにする。

【解決手段】 正極 1 と、負極活物質に黒鉛系炭素材料を用いた負極 2 と、非水電解液とを備えた非水電解質二次電池において、非水電解液中に、少なくとも飽和環状炭酸エステルと、炭素の二重結合を有する環状炭酸エステルとを含有させると共に、炭素の二重結合を有する環状炭酸エステルの含有量を $x(g)$ 、負極における黒鉛系炭素材料の量を $B(g)$ 、黒鉛系炭素材料の比表面積を $A(m^2/g)$ 、黒鉛系炭素材料の c 軸方向の結晶子の大きさを L_c 、 a 軸方向の結晶子の大きさを L_a とした場合に、 $0.05 \times 10^{-2} \leq x / [A \times B \times 2 L_c / (2 L_c + L_a)] \leq 3 \times 10^{-2}$ の条件を満たすようにした。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 2 - 2 8 4 7 4 0

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 1 8 8 9]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 4 日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 1 8 番地
氏 名 三洋電機株式会社
2. 変更年月日 1 9 9 3 年 1 0 月 2 0 日
[変更理由] 住所変更
住 所 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号
氏 名 三洋電機株式会社